## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

07-056333

(43)Date of publication of application: 03.03.1995

(51)Int.CI.

G03F 7/022 G03F 7/004 G03F 7/16 H01L 21/027

(21)Application number: 05-220704

(71)Applicant:

JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD

(22)Date of filing:

12.08.1993

(72)Inventor:

OTA TOSHIYUKI

KUROKAWA MITSUO

ANO TAKIO TSUJI AKIRA

### (54) RADIATION SENSITIVE RESIN COMPOSITION

#### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a positive type resist compsn. excellent in sensitivity and resolution and especially excellent in applicability to a substrate of a large diameter by a spin coating method by using a mixed solvent contg. alkyl lactate and a monoketone compd. having the specified number of C atoms as a solvent.

CONSTITUTION: In this radiation sensitive resin compsn. contg. an alkali-soluble resin, a radiation sensitive compd. and a solvent, the solvent is a mixed solvent contg. alkyl lactate and a 7-14C monoketone compd. The alkyl lactate is preferably 1-6C alkyl lactate such as methyl lactate, ethyl lactate or butyl lactate. The ketone solvent is aliphatic monoketone such as methyl amyl ketone, methyl isoamyl ketone or dipentyl ketone or alicyclic monoketone such as dimethylcyclopentanone, methylcyclohexanone or cycloundecanone.

#### **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 27.12.1999 [Date of sending the examiner's decision of rejection] 28.08.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3360368 [Date of registration] 18.10.2002 [Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2001-17173 [Date of requesting appeal against examiner's decision of 27.09.2001

rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

# 特開平7-56333

(43)公開日 平成7年(1995)3月3日

| (51) Int.Cl.6 |             | 識別記号        | 庁内整理番号    | FΙ      | 技術表示箇所                |
|---------------|-------------|-------------|-----------|---------|-----------------------|
| •             | /022        | 5.0.1       |           |         |                       |
| ·             | /004        | 501         |           |         |                       |
| •             | /16<br>/027 |             |           |         |                       |
| 11011 21/     | / 021       |             | 7352 – 4M | H011    | 21/ 30 5 0 2 R        |
|               |             |             | 1002 1111 |         | 未請求 請求項の数1 FD (全 6 頁) |
| (21)出願番号      | 特           | ·顧平5-220704 |           | (71)出願人 | 000004178             |
|               |             |             |           |         | 日本合成ゴム株式会社            |
| (22)出願日       | 平           | 成5年(1993)8月 | 月12日      |         | 東京都中央区築地2丁目11番24号     |
|               |             |             |           | (72)発明者 | 大田 利幸                 |
|               |             |             |           |         | 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合 |
|               |             |             |           |         | 成ゴム株式会社内              |
|               |             | •           |           | (72)発明者 | 黒川 光雄                 |
|               |             |             |           |         | 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合 |
|               |             |             |           |         | 成ゴム株式会社内              |
|               |             |             |           | (72)発明者 | 阿野 多喜夫                |
|               |             |             |           |         | 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合 |
|               |             |             |           |         | 成ゴム株式会社内              |
|               |             |             |           |         | 最終頁に続く                |

# (54)【発明の名称】 感放射線性樹脂組成物

### (57)【要約】

【構成】 本発明の感放射線性樹脂組成物は、アルカリ 可溶性樹脂、感放射線化合物及び溶剤を含有する感放射線性樹脂組成物において、前記溶剤が乳酸アルキルエス テル及び炭素数 7~14のモノケトン化合物を含有して なる混合溶剤であることを特徴とする。

【効果】 本発明の感放射線性樹脂組成物によれば、感度、解像度等に優れた、特に大口径化された基板へのスピンコート法による塗布性に優れたポジ型レジスト組成物を得ることができる。従って、半導体集積回路の製造に好適に使用できる。

#### 【特許請求の範囲】

アルカリ可溶性樹脂、感放射線化合物及 【請求項1】 び溶剤を含有する感放射線性樹脂組成物において、前記 溶剤が乳酸アルキルエステル及び炭素数7~14のモノ ケトン化合物を含有してなる混合溶剤であることを特徴 とする感放射線性樹脂組成物。

#### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【産業上の利用分野】本発明は感放射線性樹脂組成物に 関し、さらに詳しくはg線、i線等の紫外線、エキシマ 10 レーザー等の遠紫外線、シンクロトロン放射線等のX 線、電子線、分子線、ア線、プロトンピーム等の荷電粒 子線の如き放射線に感応する高集稽度の集稲同路作製の ためのポジ型レジストとして好適な感放射線性樹脂組成 物に関する。

### [0002]

【従来の技術】従来、集積回路を作製するために使用さ れるレジストは、環化ゴムにピスアジド化合物を配合し たネガ型レジストと、アルカリ可溶性樹脂に1,2-キ れる。ポジ型レジストは、アルカリ可溶性樹脂にアルカ リ不溶性の1,2-キノンジアジド化合物を配合するた め、アルカリ性水溶液からなる現像液に溶解しにくく、 ネガ型レジストと異なり、形成されるレジストパターン が現像時にほとんど膨潤しないため、マスクに忠実な、 かつ高い解像度のレジストパターンが得られる。そこ で、集積回路の高集積度化が要求される近年は、解像度 の優れたポジ型レジストが多用されている。また、近年 の集積回路の高集積度化に伴い、集積回路製造時の歩留 まりや効率を向上させるため、基板(シリコンウェハ 30 一) の口径が、例えば4インチから6インチ、8インチ と大きくなってきており、従来からポジ型レジストの溶 剤としてエチルセロソルブアセテートを用いるポジ型レ ジスト組成物では大口径化された基板に対するスピンコ ート法による塗布性が必ずしも充分なものとは言えなか った。

### [0003]

【発明が解決すべき課題】本発明の目的は、感度、解像 度等に優れた、特に大口径化された基板へのスピンコー ト法による塗布性に優れたポジ型レジストとして好適な 40 感放射線性樹脂組成物を提供することにある。本発明の 目的及び効果は、以下の説明から明らかとなろう。

#### [0004]

【課題を解決するための手段】本発明によると、アルカ リ可溶性樹脂、感放射線化合物及び溶剤を含有する感放 射線性樹脂組成物において、前記溶剤が乳酸アルキルエ ステル及び炭素数 7~14のモノケトン化合物(以下 「ケトン溶剤」という。)を含有してなる混合溶剤であ る感放射線性樹脂組成物によって上記目的が、達成され る。

としては、例えば乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プチル 等の乳酸の炭素数1~6のアルキルエステルを好適に使 用することができ、さらに好ましくは乳酸エチルを挙げ ることができる。本発明に用いられるケトン溶剤として は、例えばメチルアミルケトン、メチルイソアミルケト ン、メチルヘキシルケトン、メチルオクチルケトン、メ チルデシルケトン、エチルペンチルケトン、ジプロピル ケトン、ジイソプロピルケトン、プロピルイソプロピル ケトン、ジブチルケトン、ジペンチルケトン等の脂肪族 モノケトン;及びジメチルシクロペンタノン、メチルシ

.【0005】本発明に用いられる乳酸アルキルエステル

クロヘキサノン、ジメチルシクロヘキサノン、トリメチ ルシクロヘキサノン、エチルシクロヘキサノン、ターシ ャリィプチルシクロヘキサノン、シクロヘプタノン、シ クロオクタノン、シクロノナノン、シクロウンデカノン 等の脂環式モノケトンを挙げることができ、さらに好ま しくはメチルアミルケトン、メチルイソアミルケトン、

【0006】これらの乳酸アルキルエステルとケトン溶 ノンジアジド化合物を配合したポジ型レジストに大別さ 20 剤の混合割合は、前記溶剤の合計溶剤量100重量部中 の乳酸アルキルエステルの割合が、30~95重量部で あり、ケトン溶剤の割合が、70~5重量部であること が好ましい。

メチルヘキシルケトン等を挙げることができる。

【0007】また、本発明の効果を損なわない限り他の 溶剤を混合してもよく、例えば炭素数3~6のモノケト ン化合物、メチルセロソルプアセテート、エチルセロソ ルプアセテート、3-メトキシプロピオン酸メチル、3 -エトキシプロピオン酸エチル、プロピレングリコール モノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチル エーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルア セテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルア セテート等を前記混合溶剤100重量部中に、60重量 部以下含有しても差し支えない。

【0008】これらの乳酸アルキルエステルとケトン溶 剤とを含有してなる混合溶剤の使用量は、形成するレジ スト塗布膜厚に応じて適宜選ぶことができ、一般的に は、組成物中の固形分の割合が20~50重量%になる 範囲で選ばれる。

【0009】本発明において用いられるアルカリ可溶性 樹脂としては、例えばアルカリ可溶性ノボラック樹脂 (以下、単に「ノボラック樹脂」という。)、ポリヒド ロキシスチレン又はその誘導体、ポリビニルヒドロキシ ベンゾエート、カルポキシル基含有メタクリル酸系樹脂 等を挙げることがでる。また、これらのアルカリ可溶性 樹脂は単独で又は2種以上混合して使用することができ る。

【0010】アルカリ可溶性樹脂としては、前記樹脂 中、特にノボラック樹脂が好適に使用される。前記ノボ ラック樹脂は、フェノール類とアルデヒド類とを酸触媒 50 存在下で重縮合して得られる。この際使用されるフェノ

ール類としては、例えばフェノール、o-クレゾール、 m – クレゾール、p – クレゾール、o – エチルフェノー ル、m-エチルフェノール、p-エチルフェノール、o ープチルフェノール、mープチルフェノール、pープチ ルフェノール、2,3-キシレノール、2,4-キシレ ノール、2,5-キシレノール、3,4-キシレノー ル、3,5-キシレノール、2,3,5-トリメチルフ ェノール、3, 4, 5-トリメチルフェノール、p-フ ェニルフェノール、ヒドロキノン、カテコール、レゾル シノール、2-メチルレゾルシノール、ピロガロール、  $\alpha$ -ナフトール、 $\beta$ -ナフトール、ピスフェノールA、 ジヒドロキシ安息香酸エステル、没食子酸エステル、o ーニトロフェノール、mーニトロフェノール、pーニト ロフェノール、o-クロロフェノール、m-クロロフェ ノール、p-クロロフェノール等を挙げることができ、 これらの化合物のうち、o-クレゾール、m-クレゾー ル、p-クレゾール、2,3-キシレノール、2,5-キシレノール、3,4-キシレノール、3,5-キシレ ノール、2,3,5-トリメチルフェノール、レゾルシ ノール、2-メチルレゾルシノール等が好ましい。これ 20 らのフェノール類は、単独で又は2種以上組み合わせて 使用することができる。

【0011】また、上記フェノール類と重縮合させるア ルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド、トリオ キサン、パラホルムアルデヒド、ベンズアルデヒド、ア セトアルデヒド、プロピルアルデヒド、フェニルアセト アルデヒド、α-フェニルプロピルアルデヒド、β-フ ェニルプロピルアルデヒド、ローヒドロキシベンズアル デヒド、m-ヒドロキシベンズアルデヒド、p-ヒドロ キシベンズアルデヒド、oークロロベンズアルデヒド、 m-クロロベンズアルデヒド、p-クロロベンズアルデ ヒド、o-ニトロペンズアルデヒド、m-ニトロペンズ アルデヒド、pーニトロベンズアルデヒド、oーメチル ベンズアルデヒド、m-メチルベンズアルデヒド、p-メチルベンズアルデヒド、p-エチルベンズアルデヒ ド、p-n-ブチルベンズアルデヒド、フルフラール、 1-ナフトアルデヒド、2-ナフトアルデヒド、2-ヒ ドロキシー1ーナフトアルデヒド等を挙げることができ る。特にホルムアルデヒドを好適に用いることができ る。これらのアルデヒド類は、単独で又は2種以上組み 40 合わせて使用することができる。

【0012】アルデヒド類はフェノール類に対して、通 常、0.7~3モル、好ましくは0.7~2モルの割合 で使用される。

【0013】酸触媒としては、塩酸、硝酸、硫酸、蟻 酸、酢酸、シュウ酸等を使用することができ、その使用 量は、フェノール類1モル当たり1×10<sup>-4</sup>~5×10 -1 モルが好ましい。

【0014】重縮合の反応は、通常、反応媒質として水

類がアルデヒド類の水溶液に溶解せず、反応初期から不 均一系になる場合には、反応媒質として親水性溶媒を使 用することもできる。この際使用される溶媒としては、 例えばメタノール、エタノール、プタノール等のアルコ ール類;テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エー テル類を挙げることができる。これらの反応媒質の使用 量は、反応原料100重量部当たり、20~100重量 部が好ましい。

【0015】重縮合の反応温度は、反応原料の反応性に 応じて適宜調節することができるが、通常、10~20 0℃である。重縮合の反応終了後、系内に存在する未反 応原料、酸触媒及び反応媒質を除去するため、一般的に は温度を130~230℃に上昇させ、減圧下に揮発分 を留去し、ノボラック樹脂を回収する。

【0016】また、ノボラック樹脂のポリスチレン換算 重量平均分子量(以下、「Mw」という。) は、通常、 2,000~20,000の範囲であり、3,000~ 15,000の範囲であることが好ましい。Mwが2 0,000を超えると、組成物をウェハーに均一に塗布 することが困難となる場合があり、さらに現像性及び感 度が低下する場合がある。またMwが2、000未満で あると、レジストとしての耐熱性が低下する傾向があ る。

【0017】本発明に用いられる感放射線化合物は、特 に限定されないが、高感度で高解像度の組成物を得るた めにキノンジアジド化合物が好ましく、例えば1,2-キノンジアジドスルホン酸エステルが好ましい。このよ うな1,2-キノンジアジドスルホン酸エステルとして は1,2-ペンゾキノンジアジド-4-スルホニル基、 1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニル基、 1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニル基、 1,2-ナフトキノンジアジド-6-スルホニル基等の 1,2-キノンジアジドスルホニル基を有する化合物を 挙げることができ、特に1,2-ナフトキノンジアジド - 4 - スルホニル基又は1, 2 - ナフトキノンジアジド -5-スルホニル基を有する化合物が好ましい。

【0018】具体的には、2,3,4-トリヒドロキシ ペンゾフェノン、2, 4, 6-トリヒドロキシベンゾフ ェノン、2, 3, 4, 4'ーテトラヒドロキシベンゾフ ェノン、2, 2', 3, 4-テトラヒドロキシベンゾフ ェノン、3'-メトキシ-2,3,4,4'-テトラヒ ドロキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラ ヒドロキシベンゾフェノン、2,2',3,4,4'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 3, 4, 6'ーペンタヒドロキシベンゾフェノン、2,3, 3', 4, 4', 5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノ ン、2,3',4,4',5',6-ヘキサヒドロキシ ペンゾフェノン等の(ポリ)ヒドロキシフェニルアリー ルケトンの1、2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホ を用いるが、重縮合の反応において使用するフェノール 50 ン酸エステル、1,2ーナフトキノンジアジドー4-ス

30

5 ルホン酸エステル、1、2-ナフトキノンジアジド-5 - スルホン酸エステル又は1,2-ナフトキノンジアジ ドー6-スルホン酸エステル;ピス(4-ヒドロキシフ ェニル) メタン、ピス(2,4-ジヒドロキシフェニ ル) メタン、ピス(2,3,4-トリヒドロキシフェニ ル) メタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2,2-ピス(2,4-ジヒドロキシフェニ ル) プロパン、2, 2-ビス(2, 3, 4-トリヒドロ キシフェニル) プロパン等のビス [ (ポリ) ヒドロキシ 4-スルホン酸エステル、1,2-ナフトキノンジアジ ドー4-スルホン酸エステル、1,2-ナフトキノンジ アジドー5ースルホン酸エステル又は1,2ーナフトキ ノンジアジドー6-スルホン酸エステル:4、4'-ジ ヒドロキシトリフェニルメタン、4,4',4"-トリ ヒドロキシトリフェニルメタン、2,2',5,5'-テトラメチルー2", 4, 4'ートリヒジロキシトリフ ェニルメタン、3、3'、5、5'ーテトラメチルー 2", 1, 1'-トリヒドロキシトリフェニルメタン、 4, 4', 5, 5'-テトラメチル-2, 2', 2"- 20 トリヒドロキシトリフェニルメタン、2, 2', 5, 5'ーテトラメチルー4,4',4"ートリヒドロキシ トリフェニルメタン、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロ キシフェニル) エタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシ フェニル) -1-フェニルエタン、1, 1-ピス (4-ヒドロキシフェニル) -1-(4'-[1-(4-ヒド ロキシフェニル) -1-メチルエチル] フェニル) エタ ン等の(ポリ)ヒドロキシフェニルアルカンの1,2-ペンゾキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、 1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステ ル又は1,2-ナフトキノンジアジド-6-スルホン酸 エステル; 2, 4, 4-トリメチル-2', 4', 7-トリヒドロキシー2-フェニルフラバン、2,4,4-トリメチル-2', 4', 5', 6, 7-ペンタヒドロ キシー2-フェニルフラバン等のポリヒドロキシフェニ ルフラバンの1, 2-ベンゾキノンジアジド-4-スル ホン酸エステル、1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1、2-ナフトキノンジアジドー 5-スルホン酸エステル又は1,2-ナフトキノンジア 40 ジドー6-スルホン酸エステルを例示することができ

【0019】感放射線化合物の配合量は、前記アルカリ 可溶性樹脂100重量部に対して、5~100重量部が 好ましく、特に好ましくは10~50重量部あるが、一 般には組成物中の1,2-キノンジアジドスルホニル基 の総量が5~25重量%、好ましくは10~20重量% となるように調節される。感放射線化合物の配合量が少 なすぎると、レジストとして使用する際に放射線照射部 50

る。これらの感放射線化合物は、単独で又は2種以上混

合して使用することができる。

、と放射線未照射部とのアルカリ性水溶液からなる現像液 に対する溶解性の差をつけ難く、パターニングが困難と なる傾向があり、また配合量が多すぎると、短時間の放 射線照射では配合した感放射線化合物の全てを分解し難 く、アルカリ性水溶液からなる現像液による現像が困難 となることがある。

【0020】本発明の組成物においては、増感剤、界面 活性剤等の各種配合剤を配合することができる。

【0021】増感剤は、組成物の感度を向上させるため フェニル] アルカンの1, 2-ベンゾキノンジアジド- 10 に配合されるものであり、このような増感剤としては、 例えば2H-ピリドー (3, 2-b) -1, 4-オキサ ジン3(4H)-オン類、10H-ピリドー(3, 2b) -1, 4-ベンゾチアジン類、ウラゾール類、ヒダ ントイン類、パルピツール酸類、グリシン無水物類、1 -ヒドロキシベンゾトリアゾール類、アロキサン類、マ レイミド類等が挙げられる。これらの増感剤の配合量 は、感放射線化合物100重量部に対し、通常、50重 量部以下である。

> 【0022】また界面活性剤は、組成物の塗布性や現像 性を改良するために配合されるものであり、このような 界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンラウリ ルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポ リオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキ シエチレンノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリ コールジラウレート、ポリエチレングリコールジステア レート、エフトップEF301, EF303, EF35 2 (商品名、新秋田化成社製)、メガファックス F1 71, F172, F173 (商品名、大日本インキ化学 工業社製)、フロラード FC430, FC431 (商 品名、住友スリーエム社製)、アサヒガード AG71 0. サーフロン S-382, SC-101, SC-1 02, SC-103, SC-104, SC-105, S C-106 (商品名、旭硝子社製)、KP341 (商品 名、信越化学工業社製)、ポリフロー No. 75、No. 95 (商品名、共栄社、油脂化学工業社製) 等が挙げら れる。これらの界面活性剤の配合量は、アルカリ可溶性 樹脂100重量部当たり、通常、2重量部以下である。

【0023】さらに本発明の組成物には、放射線照射部 の潜像を可視化させ、放射線照射時のハレーションの影 響を少なくするために、染料や顔料を配合することがで き、また接着性を改善するために、接着助剤を配合する こともできる。さらに必要に応じて保存安定剤、消泡剤 等も配合することができる。

【0024】本発明の組成物は、アルカリ可溶性樹脂、 感放射線化合物、乳酸アルキルエステルとケトン溶剤か らなる混合溶剤及び必要に応じて前述した各種の配合剤 を、例えば固形分濃度が20~50重量%となるように 溶剤に溶解させ、孔径0.2μm程度のフィルターで濾 過することによって調製される。

【0025】本発明の組成物は、これを回転塗布(スピ

ンコート)、流し塗布、ロール塗布等によって、例えば シリコンウェハー又はアルミニウム、窒化ケイ素等が被 覆されたウェハーに塗布することにより感放射線性樹脂 組成物層を形成し、所定のパターンを形成するための放 射線、好ましくは紫外線、遠紫外線又は電子線を照射 し、現像液で現像することによりパターンの形成が行な われる。また、本発明の組成物をレジストとして使用す る際には、ウェハー等の上に該組成物を塗布し、プレベ ーク及び放射線照射を行なった後、70~140℃で加 熱する操作を行ない、その後に現像することによって本 10

発明の効果をさらに向上させることもできる。

【0026】本発明の組成物の現像液としては、例えば 水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、 硅酸ナトリウム、メタ硅酸ナトリウム、アンモニア水、 エチルアミン、nープロピルアミン、ジエチルアミン、 ジーn-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジ エチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノ ールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、 テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、ピロ ール、ピペリジン、1,8-ジアザビシクロー(5, 4,0)-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロー (4, 3, 0) - 5 - ノネン等のアルカリ性化合物を、 濃度が例えば0.1~10重量%となるように溶解して なるアルカリ性水溶液が使用される。また該現像液に は、水溶性有機溶媒、例えばメタノール、エタノール等 のアルコール類や界面活性剤を適量添加して使用するこ ともできる。なお、このようなアルカリ性水溶液からな る現像液を用いて現像を行なった場合は、一般には引き 続き水でリンスを行なう。

# [0027]

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって、何ら制約されるものではない。なお、実施例中のMwの測定は、以下の方法により行なった。

Mw:東ソー社製、GPCカラム(G2000H6 2本、G3000H6 1本、G4000H6 1本)を用い、流量1.5m1/分、溶出溶媒テトラヒドロフラン、カラム温度40 $^{\circ}$ 0の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフ法により測定した。

## 【0028】合成例1

撹拌機、冷却管及び温度計を装着したフラスコに、m-クレゾール54.07g(0.50モル)、p-クレゾ ・一ル54.07g(0.50モル)、37重量%ホルムアルデヒド水溶液71.00g(ホルムアルデヒド;0.88モル)及びシュウ酸2水和物6.30g(0.05モル)を仕込み、フラスコを油浴に浸し、内温を100℃に保持して撹拌しながら120分間重縮合反応を行なった。次いで、油浴温度を180℃まで上昇させ、同時にフラスコ内の圧力を30~50mmBまで減圧し、揮発分を除去した。次いで、溶融した樹脂を室温に戻して回収した。この樹脂のMwは、8,800であった。この樹脂を樹脂Aとする。

### 【0029】合成例2

遮光下で、撹拌機、滴下ロート及び温度計を備えたフラスコに、2、3、4、4'ーテトラヒドロキシベンゾフェノン24.6g(0.10モル)、1、2ーナフトキノンジアジド-5ースルホン酸クロリド80.7g(0.30モル)及びジオキサン250gを仕込み、撹拌しながら溶解させた。次いで、フラスコを30℃にコントロールされた水浴中に浸し、内温が30℃一定となった時点で、この溶液にトリエチルアミン33.1g(0.33モル)を内温が35℃を超えないように滴下ロートを用いてゆっくり滴下した。その後、析出したトリエチルアミン塩酸塩を濾過により取り除き、濾液を大量の希塩酸中に注ぎ込んで析出させ、次いで析出物を濾取し、40℃にコントロールされた加熱真空乾燥器で一昼夜乾燥して感放射線化合物を得た。この感放射線化合物を感光性化合物Bとする。

### 【0030】実施例1~9、比較例1~4

合成例1で合成された樹脂A100重量部、合成例2で合成された感光性化合物B26.5重量部及び表1に示された割合の混合溶剤380重量部を混合し、溶解して均一溶液とした後、孔径0.2μmのメンプランフィルターで濾過し、組成物を調製した。得られた組成物を8インチのシリコンウェハー上にスピンナーを用いて2,000rpmで回転塗布した後、ホットプレート上で90℃にて2分間プレベークして、レジスト被膜を形成した。次いで、ウェハー上に形成されたレジスト被膜の膜厚をラムダエースVLM6000-LS(大日本スクリーン製造社製)を用いて測定を行い、レジスト被膜中の最も厚い膜厚の値と最も薄い膜厚の値の差を求めた。これらの結果を表1に示した。

[0031]

【表1】

10

| (4)が Apr<br>(4) (4)が Apr<br>(4) (6) (4)が Apr<br>(4) (6) (28.)<br>(5) (6) (28.)<br>(7) (8) (1) (24.)<br>(8/2/2 28.)<br>(8/2/2 28.)<br>(10) (10) (4)が Apr<br>(4) (6) (28.)<br>(4) (4)が Apr<br>(4) (6) (28.)<br>(4) (4)が Apr<br>(4) (6) (28.)<br>(4) (4)が Apr<br>(4) (6) (28.)<br>(4) (4)が Apr<br>(4) (6) (28.)<br>(5) (6) (6) (6) (6) (6) (6) (6) (6) (6) (6 | *   |  | 米里里  |
|--|---|--|--|
| 混合割合(重屈比) (オングストローム)  7 / 3  |   |  | ŀ  |
| 7 / 3 833.0<br>4 / 6 28.8<br>5 / 5 22.0<br>7 / 3 80.3<br>6/3/1 24.8<br>6/2/2 28.6<br>7 / 3 32.3<br>5 / 6 26.0<br>81.2<br>110.5<br>102.0  |   | 混合割合(重量比)  | (オンケ・ストローム)                                      |
| <br>   | チルインアミルケトン<br>チルアミルケトン<br>チルアミルケトン<br>チルアミルケトン<br>チルアミルケトン<br>チルアミルケトン<br>チルアミルケトン<br>エチルセロンルプアセテート<br>チルアミルケトン/<br>エチルマミルケトン/<br>チルアミルケトン/ | 6 / 2 / 3<br>6 / 3 / 1<br>7 / 6<br>8 / 3 / 1<br>8 / 2 / 2<br>8 / 2 / 2 | 88 40 22 3 8 8 8 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 |
|  | トン<br>プアセテート<br>f/uz-テ/j/セテート   |  | 81.<br>58.<br>10.                                |

-26469

実施例

[0032]

【発明の効果】本発明の感放射線性樹脂組成物によれば、感度、解像度等に優れた、特に大口径化された基板

へのスピンコート法による塗布性に優れたポジ型レジスト組成物を得ることができる。従って、半導体集積回路の製造に好適に使用できる。

-- 02 to 4

ထတ

フロントページの続き

(72)発明者 辻 昭

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内